

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 6 日 (06.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/069420 A1

(51) 国際特許分類: **H01M 4/52, 6/08**
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01742
(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 26 日 (26.02.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2001-51065 2001 年 2 月 26 日 (26.02.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エフ・ディー・ケイ株式会社 (FDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 植木 伸一

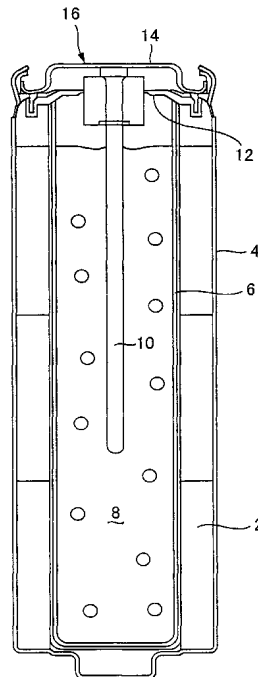
(UEKI, Shinichi) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 エフ・ディー・ケイ株式会社内 Tokyo (JP). 原田 吉郎 (HARADA, Yoshiro) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 エフ・ディー・ケイ株式会社内 Tokyo (JP). 中村 光宏 (NAKAMURA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 エフ・ディー・ケイ株式会社内 Tokyo (JP). 鷺坂 博人 (SAGISAKA, Hiroto) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 エフ・ディー・ケイ株式会社内 Tokyo (JP). 宮崎 武志 (MIYAZAKI, Takeshi) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 エフ・ディー・ケイ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 一色 健輔, 外 (ISSHIKI, Kensuke et al.); 〒105-0004 東京都 港区 新橋 2 丁目 1 2 番 7 号 労金新橋ビル 3 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ALKALINE PRIMARY BATTERY

(54) 発明の名称: アルカリ一次電池



(57) Abstract: A low-cost alkaline primary battery being improved in self-discharging and battery capacity reduction problems when preserved at high temperatures, and using nickel oxyhydroxide with a long service life. An anode mixture comprises, as an active material, a single-phase β type nickel oxyhydroxide that contains only cobalt and zinc as solid-solution substitution species, a total X+Y of molar ratio X of cobalt atoms and molar ratio Y of zinc

[続葉有]



WO 02/069420 A1



(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

atoms being $2 \leq X + Y \leq 16$, mixture ratios of them satisfying the relations $Y \leq 3/2 \times X + 1/2$, $Y \leq 2/3 \times X + 1/3$, and that has a diffraction peak only in the vicinity of 18.5° within a range, $2\theta = 10^\circ - 30^\circ$, provided by a diffraction peak obtained from the result of a powder X-ray diffraction measurement. This anode mixture in the form of a hollow cylindrical molding body (2) is inserted into an anode can (4), and a cathode active material (8) is disposed at the center thereof via a separator to constitute an inside-out type battery.

(57) 要約:

高温下保存による自己放電及び電池容量の減少問題を改善した、長寿命のオキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ一次電池を廉価に提供する。コバルトと亜鉛のみを固溶置換種として含み、且つ、コバルト原子のモル比率Xと亜鉛原子のモル比率Yの総量X+Yが $2 \leq X + Y \leq 16$ であり、その混合比率が、 $Y \leq 3/2 \times X + 1/2$ 、 $Y \leq 2/3 \times X + 1/3$ なる関係を満たし、かつ粉末X線回折測定の結果より得られる回折ピークが、 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の範囲において 18.5° 付近にのみ回折ピークを有する単相のβ型オキシ水酸化ニッケルを活物質として正極合剤中に有する。この正極合剤は中空円筒状の成型体2となして正極缶4内に挿入し、その中心部分にセパレータを介して負極活物質8を配してインサイドアウト型の電池として構成する。

明 細 書

アルカリ一次電池

5

技術分野

本発明は、正極合剤中に少なくとも正極活物質としてコバルトと亜鉛のみが固溶置換元素として添加されているオキシ水酸化ニッケルを有するアルカリ一次電池に係わり、特に高負荷放電特性の向上、高温保存下における自己放電特性の改善を図ったアルカリ一次電池に関する。

背景技術

15 現在、高出力特性を有しているアルカリ一次電池としては、正極活物質に二酸化マンガン、負極活物質に亜鉛を、電解液としてアルカリ水溶液をそれぞれ用いたアルカリマンガン電池が主流となっているが、近年にあつては、デジタルカメラや情報通信端末等を初めとする携帯機器の高性能化に伴い、その電源として用いられているアルカリマンガン電池に対しても、高負荷特性の更なる向上、及び高容量化の要求が増大してきている。

そして、上記のような要求に応じて出力特性の優れた電池を供給し得る手段として、正極活物質にオキシ水酸化ニッケルを適用することが古くから注目され検討されている（特開昭53-32347号公報、特開昭55-30133号公報等参照）。

25 しかしながら、従来検討されていたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として構成した電池では、高温下に長時間放置すると自己放電のために電池容量が減少してしまうという問題があり、実用化に至っていなかった。即ち、一次電池にあつては、自己放電による容量減少は電池機能の消失を意味することであるから、実用化のためには自己放電による容量減少を改善することが必要不可欠となつて

いる。

発明の開示

5

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的の1つは、高温下に保存した場合に生じる自己放電と、それに伴う電池容量減少の問題を改善し、長期間にわたり貯蔵可能な製品寿命の長いオキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ一次電池を提供することにある。

10 上記の目的を達成するために、本発明の1つの実施形態に係わるアルカリ一次電池では、正極合剤中に少なくとも正極活物質としてコバルトと亜鉛のみが固溶置換元素として添加されているオキシ水酸化ニッケルを有するアルカリ一次電池であって、

15 前記オキシ水酸化ニッケル（一般式： $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{OOH}$ ）は、コバルトのモル比率をX、亜鉛のモル比率をYとした場合に、コバルト原子と亜鉛原子とのモル比率の総量X+Yが、

$$2 \text{ モル} \% \leq X + Y \leq 16 \text{ モル} \%$$

であり、

且つ、固溶置換元素であるコバルトのモル比率Xと亜鉛のモル比率Yとが、

20
$$Y \leq 3 / 2 \times X + 1 / 2$$

$$Y \geq 2 / 3 \times X - 1 / 3$$

の関係を満たし、更に、上記オキシ水酸化ニッケルの粉末X線回折測定の結果より得られる回折ピークが、 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の範囲において 18.5° 付近にのみ回折ピークを有することを特徴とする。

25 また、本発明の1つの実施形態に係るより望ましいアルカリ一次電池では、正極合剤中に少なくとも正極活物質としてコバルトと亜鉛のみが固溶置換元素として添加されているオキシ水酸化ニッケルを有するアルカリ一次電池であって、

前記オキシ水酸化ニッケル（一般式： $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{OOH}$ ）は、コバルトのモル比率をX、亜鉛のモル比率をYとした場合に、コバルト原子と亜鉛原子のモル比率の

総量 $X + Y$ が、

$$4 \text{ モル} \% \leq X + Y \leq 14 \text{ モル} \%$$

であり、

且つ、固溶置換元素であるコバルトのモル比率 X と亜鉛のモル比率 Y とが、

$$0.4 \leq X / (X + Y) \leq 0.6$$

の関係を満たし、更に、上記オキシ水酸化ニッケルの粉末 X 線回折測定の結果より得られる回折ピークが、 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の範囲において 18.5° 付近にのみ回折ピークを有することを特徴とする。

さらに、本発明の 1 つの実施形態に係るアルカリ一次電池では、前記正極活物質の成形体が中空円筒状に形成され、該正極活物質成形体の中心にセパレータを介して負極活物質を配置してインサイドアウト型に構成されていることを特徴とする。

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明者等はオキシ水酸化ニッケルの自己放電反応を改善するために、結晶中に含む固溶置換種とその固溶組成、電池構成などについて研究開発を進め、種々の実験を重ねてきた結果、以下のような知見を得て本発明に至った。

=== コバルトと亜鉛のモル比率について ===

結晶中に固溶置換種としてコバルトと亜鉛のみを添加し、且つ、コバルトと亜鉛の比率が、

$$Y \leq 3 / 2 \times X + 1 / 2$$

$$Y \geq 2 / 3 \times X - 1 / 3$$

(X : コバルトの原子数、 Y : 亜鉛の原子数)

なる関係を満たしている場合に、オキシ水酸化ニッケルの自己放電による容量減少の改善が得られることが明らかとなった。

更には、コバルト原子と亜鉛原子のモル比率が、

$$0.4 \leq X / (X + Y) \leq 0.6$$

の関係を満たしている場合に、自己放電特性の改善効果がより顕著に見られることが明らかとなった。

=== 固溶置換元素の総量について ===

コバルトと亜鉛の固溶置換量の総量 $X + Y$ が 2 モル% より低い場合は、自己放電の改善効果は低く不適である。コバルトと亜鉛の総量 $X + Y$ が 16 モル% より多い場合には、オキシ水酸化ニッケルの利用率の低下に伴う電池容量の低下のために不適である。

- 5 従って、オキシ水酸化ニッケル中に含まれるコバルト原子と亜鉛原子の固溶置換量の総量 $X + Y$ は、2 モル% 以上、16 モル% 以下 ($2 \text{モル}\% \leq X + Y \leq 16 \text{モル}\%$) が望ましいが、上記の効果は固溶置換総量 $X + Y$ が 4 モル% 以上、14 モル% 以下 ($4 \text{モル}\% \leq X + Y \leq 14 \text{モル}\%$) である場合には、より顕著な改善効果が見られる。

10 === 電池構成について ===

一般に筒型電池を構成する形態としては大きく分けて、中空円筒状の正極活物質成形体の中心にセパレータを介して負極活物質が配置された構成をとるインサイドアウト型と、シート状正極がセパレータを介してシート状の負極と対向することにより構成される積層シートを巻回して電池の缶内に挿入したスパイラル型
15 が挙げられる。

- ここで、スパイラル型の場合には、シート状の正負極活物質を構成する際に集電基板を用いる必要があり、電池内に活物質以外の集電基板を配することは、限られた容積のセル内部に充填する活物質量の低下を招くことになるため、高容量化の観点からは望ましくない。また、集電基板として一般的に用いられている発
20 泡ニッケルメッシュ等は非常に高価であるために、電池のコスト上昇の要因ともなる。

したがって、高容量、低コストの観点から電池の構成形態としては、インサイドアウト型が望ましい。

=== 水酸化ニッケルを活物質とした場合の問題点 ===

- 25 一般的に、ニッケル水素蓄電池、ニッケルカドミウム蓄電池の正極活物質である水酸化ニッケルは、電気化学的に酸化させることによりオキシ水酸化ニッケルとなすことが可能である。しかし、インサイドアウト型の電池構成は良好な集電状態を確保することが難しく、従って、インサイドアウト型電池構成により水酸化ニッケルの電気化学的な酸化を試みた場合には、水酸化ニッケルの電気伝導性

が低い事も影響して、正極活物質内における集電不良が生じてしまう。よってオキシ水酸化ニッケルを正極全体で十分に生成させることが難しく、電池容量の低下が生じる。

また、オキシ水酸化ニッケルの生成量を増やすために電気化学的な酸化を過剰
5 に行った場合には、本来生成することを想定している β 型オキシ水酸化ニッケルと共に、過剰に酸化された状態のオキシ水酸化ニッケル（以下、 γ 型オキシ水酸化ニッケルと記す）が生成されてしまう。

この γ 型オキシ水酸化ニッケルは、 β 型オキシ水酸化ニッケルに比べて層間距離が広がっているため、 γ 型オキシ水酸化ニッケルの生成に伴い正極活物質の体
10 積膨張を誘発させる。その結果、漏液等が生じてしまい、安全性に問題が生じる。

また、 γ 型オキシ水酸化ニッケルは電解液の吸液性が大きいため生成により電池内部における電解液の枯渇を引き起こす要因ともなる。

従って、良好な電池状態を維持するためには γ 型オキシ水酸化ニッケルの混入は好ましくない。

15 よって、インサイドアウト型の電池構成において、水酸化ニッケルを電気化学的に酸化させてオキシ水酸化ニッケルとなすことにより、活物質とすることは望ましくない。

=== γ 型オキシ水酸化ニッケルの検出方法 ===

オキシ水酸化ニッケル中の γ 相の有無については、図 1 に示すように、粉末 X
20 線回折測定により確認が可能である。粉末 X 線回折の結果から得られる回折線は、 β 型オキシ水酸化ニッケルの場合は $10 \sim 30^\circ$ の範囲において 18° 付近に 1 つ見られる。 γ 型オキシ水酸化ニッケルが存在する場合には、 12.5° 付近と 25.5° 付近に 2 つピークが見られる。よって、 γ 型オキシ水酸化ニッケルの有無については 12.5° 付近と 25.5° のピークの有無を確認することで可
25 能となる。

なお、オキシ水酸化ニッケル中の γ 相の有無は、酸化度の測定によっても可能である。オキシ水酸化ニッケルの酸化度が 3.0 より大きな場合、 γ 型オキシ水酸化ニッケル相が存在していることになるため、活物質であるオキシ水酸化ニッケルの酸化度は 3.0 以下であることが望ましい。また、酸化度が 2.8 より低

い場合には、オキシ水酸化ニッケルの酸化は不十分であり、電池活物質としての利用率の低下が生じる。従って、オキシ水酸化ニッケルの酸化度は2.8から3.0の間が望ましい。

=== β 型オキシ水酸化ニッケルのみを活物質とする方法 ===

- 5 上記のような γ 型オキシ水酸化ニッケルの正極中への混入の問題は、水酸化ニッケルを予め化学的に酸化することにより合成したオキシ水酸化ニッケルを活物質として用いる事で回避し得る。予め水酸化ニッケルを化学酸化することで合成されたオキシ水酸化ニッケルを用いることにより、正極中に γ 型オキシ水酸化ニッケルを含まない β 型オキシ水酸化ニッケルの単相として得ることが可能となる。

- 10 === 化学酸化方法 ===

オキシ水酸化ニッケルの化学酸化は、水酸化ニッケルを加えたアルカリ水溶液を攪拌混合した状態で、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤を加えることで実施可能である。

- 15 酸化剤としては次亜塩素酸ナトリウムに限らず、水酸化ニッケルを β 型オキシ水酸化ニッケルとすることが可能である物については、すべて使用することは可能である。

=== まとめ ===

- 20 よって、コバルトと亜鉛のみを固溶置換種として含み、且つ、コバルト原子のモル比率 X と亜鉛原子のモル比率 Y の総量 $X + Y$ が $2 \text{ モル} \% \leq X + Y \leq 16 \text{ モル} \%$ であり、その混合比率が、

$$Y \leq 3 / 2 \times X + 1 / 2$$

$$Y \geq 2 / 3 \times X - 1 / 3$$

- 25 なる関係を満たしている単相の β 型オキシ水酸化ニッケルを正極合剤中に有するアルカリ一次電池は、高温に長時間保存しても劣化が少なく、且つ、高容量を確保でき、しかも低コストにて提供し得る。

ここで、高容量化にとって更に望ましくは、前記 β 型オキシ水酸化ニッケルは、その総量 $X + Y$ が、 $4 \text{ モル} \% \leq X + Y \leq 14 \text{ モル} \%$ であり、且つその混合比率が、

$$0.4 \leq X / (X + Y) \leq 0.6$$

の関係を満たすことが良い。

また、正極合剤が中空円筒状の成型体として正極缶内に挿入され、その中心部分にセパレータを介して負極活物質を配したインサイドアウト型の電池として構成とすることで低コスト化が更に図れる。

5

図面の簡単な説明

第1図は γ 型オキシ水酸化ニッケルと本発明で用いる β 型オキシ水酸化ニッケルとのそれぞれの粉末X線回折(XRD)パターンを示す図、

10 第2図は本発明に係るアルカリ一次電池の縦断面図、

第3図はオキシ水酸化ニッケルにおけるコバルトの固溶置換量と亜鉛の固溶置換量とを種々の割合で配合してなる各仕様のアルカリ一次電池の容量維持率に関する適否を示したグラフである。

15

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に係るアルカリ一次電池の好適な実施形態例について添付図面を参照して説明する。

20 先ず、コバルトと亜鉛のみを固溶置換種として含むオキシ水酸化ニッケルの合成条件及び、評価セルの作製、特性評価試験条件に関して述べる。

===正極の作製===

25 ニッケル、コバルト、亜鉛の原子量比率が所定の比率となるように混合した、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸亜鉛の混合溶液1000mlを30℃に保持した状態の反応槽中に、水酸化ナトリウム水溶液を加え攪拌する。1時間程度攪拌した後、生成した沈殿物をろ過して取り出した後、水洗により洗浄を行う。洗浄後、サンプルは常温で真空乾燥させる。

次いで、10モル/lの水酸化ナトリウム水溶液に上記で作製した粉体を100g加えて攪拌し、溶液温度を30℃～60℃に保つ。前記溶液を攪拌しながら、

10重量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液500mlを加えて行き1時間程度攪拌を行った後、沈殿物をろ過により取り出し、水洗により洗浄を行った後、60℃以下の温度にて真空乾燥を行う。

上記手法で得たコバルトと亜鉛のみを固溶置換種として含むオキシ水酸化ニッケル100重量%と、黒鉛粉末10重量%と、水酸化カリウム水溶液5重量%を混合して、混合物を作製し、加圧成型を行うことで中空状の円筒体を作製し、正極とした。

===負極の作製===

負極活物質として亜鉛粉末60重量%と、酸化亜鉛を飽和状態で含む水酸化カリウム水溶液を40重量%にアクリル酸樹脂1重量%を加えてゲル状の亜鉛を作製し負極とした。

===電池の作製===

図3に示すように、上記正極成形体2を有底筒体状の電池缶4内に密着させた状態で挿入配置するとともに、その正極成形体2の内側にポリプロピレン系不織布を円筒状に加工したセパレータ6を挿入配置し、このセパレータ6の内側の中心部分に負極8を注入する。

上記電池缶4の開口は、集電子10、ガスケット12、負極蓋14が一体化された負極端子16を用いて密閉し、目的とする電池を作製した。

===保存特性評価試験===

上記手法により、各正極活物質の配合割合をコバルトXモル%、亜鉛Yモル%としてその値を種々に変え、その各配合割合の仕様ごとに電池を10本ずつ作製し、その内5本は製作直後に1Wの定電力放電により0.9Vまで放電させて、各電池の放電持続時間の平均値を算出して初期放電持続時間とした。

試作電池の内、残り5本は60℃下に20日間保存した後、1Wの定電力放電により0.9Vまで放電させて、各電池の放電持続時間の平均値を算出して保存後放電持続時間とした。

電池の保存による特性劣化を示す値として、容量維持率なる値を下式のように定義して比較した。

容量維持率＝（保存後放電持続時間×100）／初期放電持続時間

表 1 と表 2 はオキシ水酸化ニッケルにおけるコバルトの固溶置換量と亜鉛の固溶置換量との配合割合を種々に設定してなる各仕様のアルカリ一次電池の容量維持率に関する相関関係を示したものであり、図 3 は当該表 1 と表 2 とをグラフにプロットして適否の範囲を示したグラフである。これらの表 1, 2 及び図 3 のグラフから判るように、コバルト原子の固溶置換量 X モル%と亜鉛原子の固溶置換量 Y モル%との総量 $X + Y$ が $2 \text{ モル}\% \leq X + Y \leq 16 \text{ モル}\%$ の範囲内にあり、しかもその混合比率が、 $Y \leq 3/2 \times X + 1/2$ で、かつ、 $Y \geq 2/3 \times X - 1/3$ である実施例 A 1 ~ 19, B 1 ~ 6 では、容量維持率を 60% 以上に保つことができるのに対し、上記総量 $X + Y$ が上記範囲外にある比較例 a 1, b 1, b 2、並びに上記混合比率が上記範囲 $\{ (2/3 \times X - 1/3) \leq Y \leq (3/2 \times X + 1/2) \}$ を満たしていない比較例 a 2 ~ 8, b 1 ~ 2 では、容量維持率は 60% に満たない。

また、特に総量 $X + Y$ が $4 \text{ モル}\% \leq X + Y \leq 14 \text{ モル}\%$ の範囲内にあり、且つコバルト原子と亜鉛原子の混合モル比率が $0.4 \leq X/(X + Y) \leq 0.6$ の関係を満たす場合（実施例 A 1, A 2, A 3, A 6, A 8, A 10, A 11, A 14, A 15, A 16, A 17、B 2, B 3, B 4, B 5）では、容量維持率は 69% 以上に達し、顕著な向上が認められる。

表 1

	コバルト 固溶置換量X / モル%	亜鉛 固溶置換量Y / モル%	X+Y	X/(X+Y)	容量維持率	利用率	判定	
5	実施例A 1	5	4	9	0.56	74	90	◎
	実施例A 2	5	5	10	0.5	75	90	◎
	実施例A 3	5	6	11	0.45	70	87	◎
	実施例A 4	5	8	13	0.38	65	83	○
	実施例A 5	5	3	8	0.63	63	89	○
10	実施例A 6	3	2	5	0.6	69	93	◎
	実施例A 7	3	5	8	0.38	66	90	○
	実施例A 8	3	4	7	0.43	71	91	◎
	実施例A 9	8	5	13	0.62	62	84	○
	実施例A10	6	4	10	0.6	69	90	◎
15	実施例A11	4	6	10	0.4	70	85	◎
	実施例A12	0.6	1.4	2	0.3	64	99	○
	実施例A13	1.4	0.6	2	0.7	61	99	○
	実施例A14	6.2	9.8	16	0.39	66	80	○
	実施例A15	9.8	6.2	16	0.61	61	80	○
20	実施例A16	1.6	2.4	4	0.4	69	95	◎
	実施例A17	2.4	1.6	4	0.6	69	97	◎
	実施例A18	5.6	8.4	14	0.4	69	83	◎
	実施例A19	8.4	5.6	14	0.6	61	85	○
	比較例a 1	0	0	0	—	40	100	×
25	比較例a 2	5	0	5	1	30	96	×
	比較例a 3	5	2	7	0.71	45	93	×
	比較例a 4	5	10	15	3	35	70	×
	比較例a 5	3	6	9	3	43	85	×
	比較例a 6	8	4	12	0.66	54	80	×
	比較例a 7	10	0	10	1	48	70	×
	比較例a 8	0	10	10	0	40	68	×

表 2

	コバルト 固溶置換量X / モル%	亜鉛 固溶置換量Y / モル%	X+Y	X/(X+Y)	容量維持率	利用率	判定
実施例B 1	1	1	2	0.5	62	98	○
実施例B 2	2	2	4	0.5	70	96	◎
実施例B 3	3	3	6	0.5	73	93	◎
実施例B 4	6	6	12	0.5	75	89	◎
実施例B 5	7	7	14	0.5	70	85	◎
実施例B 6	8	8	16	0.5	67	82	○
比較例b 1	0.5	0.5	1	0.5	45	99	×
比較例b 2	9	9	18	0.5	58	68	×

15 ===比表面積について===

また、コバルトと亜鉛のみを固溶置換したオキシ水酸化ニッケルの比表面積を検討した結果、高温保存下における自己放電の低減を図るには、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものを活物質として用いることが望ましいことが判った。即ち、コバルトと亜鉛との固溶置換量を 5 モル%にしたオキシ水酸化ニッケルについて、

20 その比表面積を $35 \text{ m}^2/\text{g}$ （実施例C 1）、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ （実施例C 2）、 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ （実施例C 3）の 3 種に設定してその容量維持率を比較したところ、下表 3 に示すような結果を得た。つまり、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合には高温保存下での容量維持率が 70 % を切ってしまい、自己放電量が多くなってあまり好ましくないことが判った。なお、比表面積の測定は B E T 法により実施した。

25

表 3

	コバルト固溶置換量X (モル%)	亜鉛固溶置換量Y (モル%)	比表面積 (m ² /g)	容量維持率 (%)	判定
実施例C1	5	5	35	60	○
実施例C2	5	5	30	70	◎
実施例C3	5	5	15	75	◎

===二酸化マンガンの混合===

正極活物質としては、オキシ水酸化ニッケルに加えて、既存のアルカリ電池の
10 正極活物質として用いられている二酸化マンガンを含んでも良い。

即ち、オキシ水酸化ニッケルにはコバルト 5 モル%と亜鉛 5 モル%とを固溶置換させたものを使用して、当該オキシ水酸化ニッケルを 100%にしたもの（実施例D1）、二酸化マンガンの混合割合をそれぞれ 75：25（実施例D2）、50：50（実施例D3）、25：75（実施例D4）にしたもの、二酸化マン
15 ガンを 100%にしたもの（比較例d1）とで、容量維持率と電池容量とを比較したところ、下表4の結果が得られた。ここで、表4中の電池容量は、オキシ水酸化ニッケルを 100%使用したものの値を 100とした相対値で示してある。
なお、放電条件は 1W定電力放電で終止電圧は 1Vである。

表4に示すように、いずれのものも容量維持率は同等であるが、電池容量はオ
20 キシ水酸化ニッケルの混合割合が増える程、確実に増大する。よって、二酸化マンガ
ンにオキシ水酸化ニッケルを加えることでアルカリ一次電池の電池容量の増大化が確実に図れる。

表 4

	NiOOH量 ／ 重量%	MnO ₂ 量 ／ 重量%	容量維持率	電池容量 (相対値)
実施例D 1	1 0 0	0	7 5	1 0 0
実施例D 2	7 5	2 5	7 5	8 8
実施例D 3	5 0	5 0	7 5	7 8
実施例D 4	2 5	7 5	7 5	6 8
比較例d 1	0	1 0 0	7 5	5 0

===他の金属との組み合わせ===

また、下表 5, 6, 7 に示す比較例 e 1 ~ e 1 3 のように、オキシ水酸化ニッケルの固溶置換元素としてコバルトと亜鉛以外に、アルミニウム、チタン、カルシウム、マグネシウム等の他の金属との組み合わせも検証してみたが、コバルトと亜鉛のみを組み合わせたもの以外は、いずれも容量維持率は 6 0 パーセントを超えることができず不適であった。

表 5

	固溶組成	容量維持率	利用率	判定
比較例e1	Co 5mol% + Al 5mol%	48	65	×
比較例e2	Co 5mol% + Ti 5mol%	45	45	×
比較例e3	Co 5mol% + Ca 5mol%	50	48	×
比較例e4	Co 5mol% + Mg 5mol%	50	50	×

表 6

	固溶組成	容量維持率	利用率	判定
比較例e5	Zn 5mol% + Al 5mol%	45	50	×
比較例e6	Zn 5mol% + Ti 5mol%	47	40	×
比較例e7	Zn 5mol% + Ca 5mol%	48	45	×
比較例e8	Zn 5mol% + Mg 5mol%	50	45	×

表 7

	固溶組成	容量維持率	利用率	判定
比較例e9	Co 5mol% + Zn 5mol% + Al 5mol%	50	60	×
比較例e10	Co 5mol% + Zn 5mol% + Ti 5mol%	40	50	×
比較例e11	Co 5mol% + Zn 5mol% + Mn 5mol%	53	70	×
比較例e12	Co 5mol% + Zn 5mol% + Ca 5mol%	45	50	×
比較例e13	Co 5mol% + Zn 5mol% + Mg 5mol%	40	55	×

産業上の利用可能性

以上、詳細に説明したように、コバルトと亜鉛のみを固溶置換種として含み、
 且つ、コバルト原子のモル比率Xと亜鉛原子のモル比率Yの総量X+Yが、

$$2 \leq X + Y \leq 16$$

であり、その混合比率が、

$$Y \leq 3/2 \times X + 1/2$$

$$Y \geq 2/3 \times X - 1/3$$

なる関係を満たしている単相の β 型オキシ水酸化ニッケルを正極合剤中に有する本発明のアルカリ一次電池は、高温に長時間保存しても自己放電による劣化が少なく、且つ、高容量を確保でき、しかも低コストにて提供し得る。

ここで、更に望ましくは、前記単相の β 型オキシ水酸化ニッケルは、その総量

5 $X + Y$ が、 $4 \text{ モル}\% \leq X + Y \leq 14 \text{ モル}\%$ であり、且つその混合比率が

$$0.4 \leq X / (X + Y) \leq 0.6$$

の関係を満たすものにするると、より顕著な高容量化と容量維持率の向上とが図れる。

また、正極合剤を中空円筒状の成型体となして正極缶内に挿入し、その中心部
10 分にセパレータを介して負極活物質を配したインサイドアウト型の電池として構成することで、更なる低コスト化を図ることができる。

15

20

25

請求の範囲

1. 正極合剤中に少なくとも正極活物質としてコバルトと亜鉛のみが固溶置換
 5 元素として添加されているオキシ水酸化ニッケルを有するアルカリ一次電池であ
 って、

前記オキシ水酸化ニッケル（一般式： $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{OOH}$ ）は、コバルトのモル比率
 をX、亜鉛のモル比率をYとした場合に、コバルト原子と亜鉛原子とのモル比率
 の総量X+Yが、

$$2 \text{ モル} \% \leq X + Y \leq 16 \text{ モル} \%$$

10 であり、

且つ、固溶置換元素であるコバルトのモル比率Xと亜鉛のモル比率Yとが、

$$Y \leq 3 / 2 \times X + 1 / 2$$

$$Y \geq 2 / 3 \times X - 1 / 3$$

15 の関係を満たし、更に、上記オキシ水酸化ニッケルの粉末X線回折測定の結果よ
 り得られる回折ピークが、 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の範囲において 18.5° 付近
 にのみ回折ピークを有する、

ことを特徴とするアルカリ一次電池。

20 2. 正極合剤中に少なくとも正極活物質としてコバルトと亜鉛のみが固溶置換
 元素として添加されているオキシ水酸化ニッケルを有するアルカリ一次電池であ
 って、

前記オキシ水酸化ニッケル（一般式： $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{OOH}$ ）は、コバルトのモル比率
 をX、亜鉛のモル比率をYとした場合に、コバルト原子と亜鉛原子のモル比率の
 総量X+Yが、

25
$$4 \text{ モル} \% \leq X + Y \leq 14 \text{ モル} \%$$

であり、

且つ、固溶置換元素であるコバルトのモル比率Xと亜鉛のモル比率Yとが、

$$0.4 \leq X / (X + Y) \leq 0.6$$

の関係を満たし、更に、上記オキシ水酸化ニッケルの粉末X線回折測定の結果よ

り得られる回折ピークが、 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の範囲において 18.5° 付近にのみ回折ピークを有する、
ことを特徴とするアルカリ一次電池。

- 5 3. 前記正極活物質の成形体が中空円筒状に形成され、該正極活物質成形体の中心にセパレータを介して負極活物質を配置してインサイドアウト型に構成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のアルカリ一次電池。

10

15

20

25

1 / 3

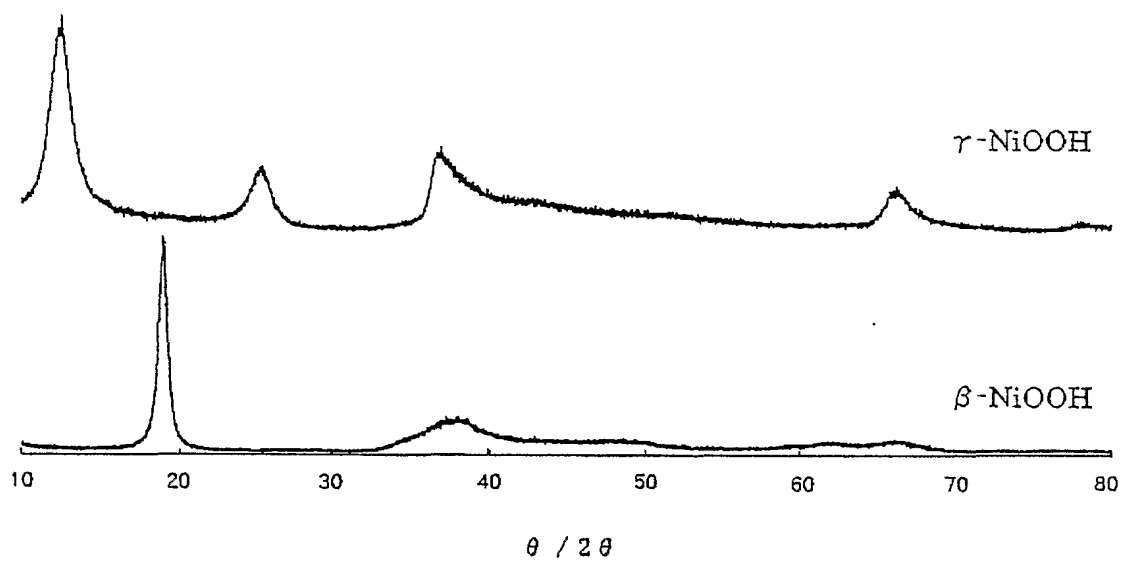


図 1

2 / 3

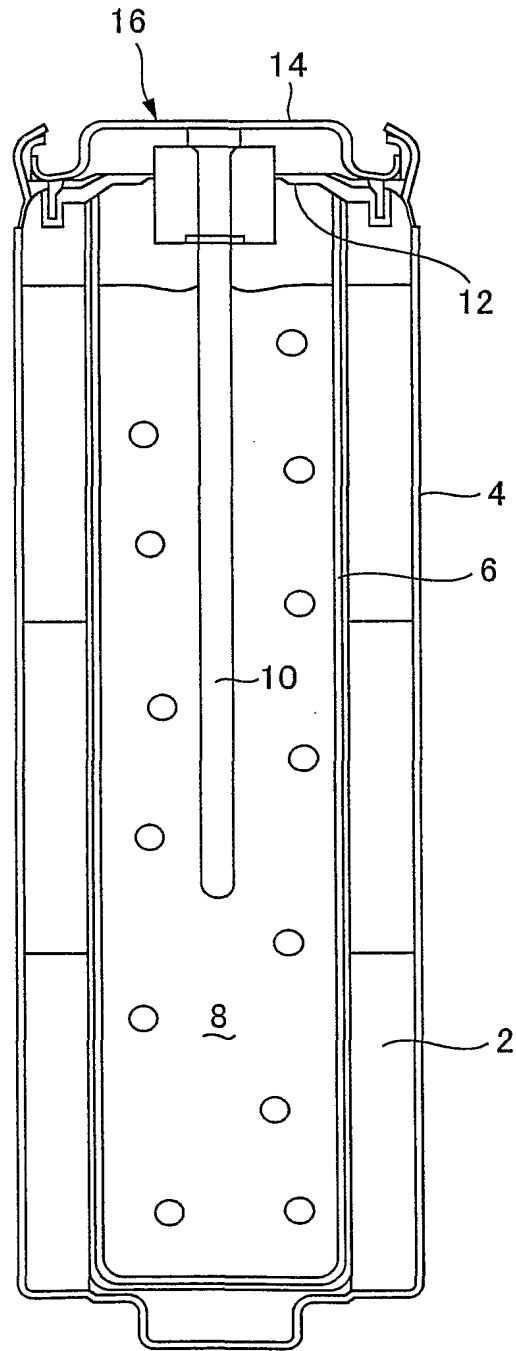


図 2

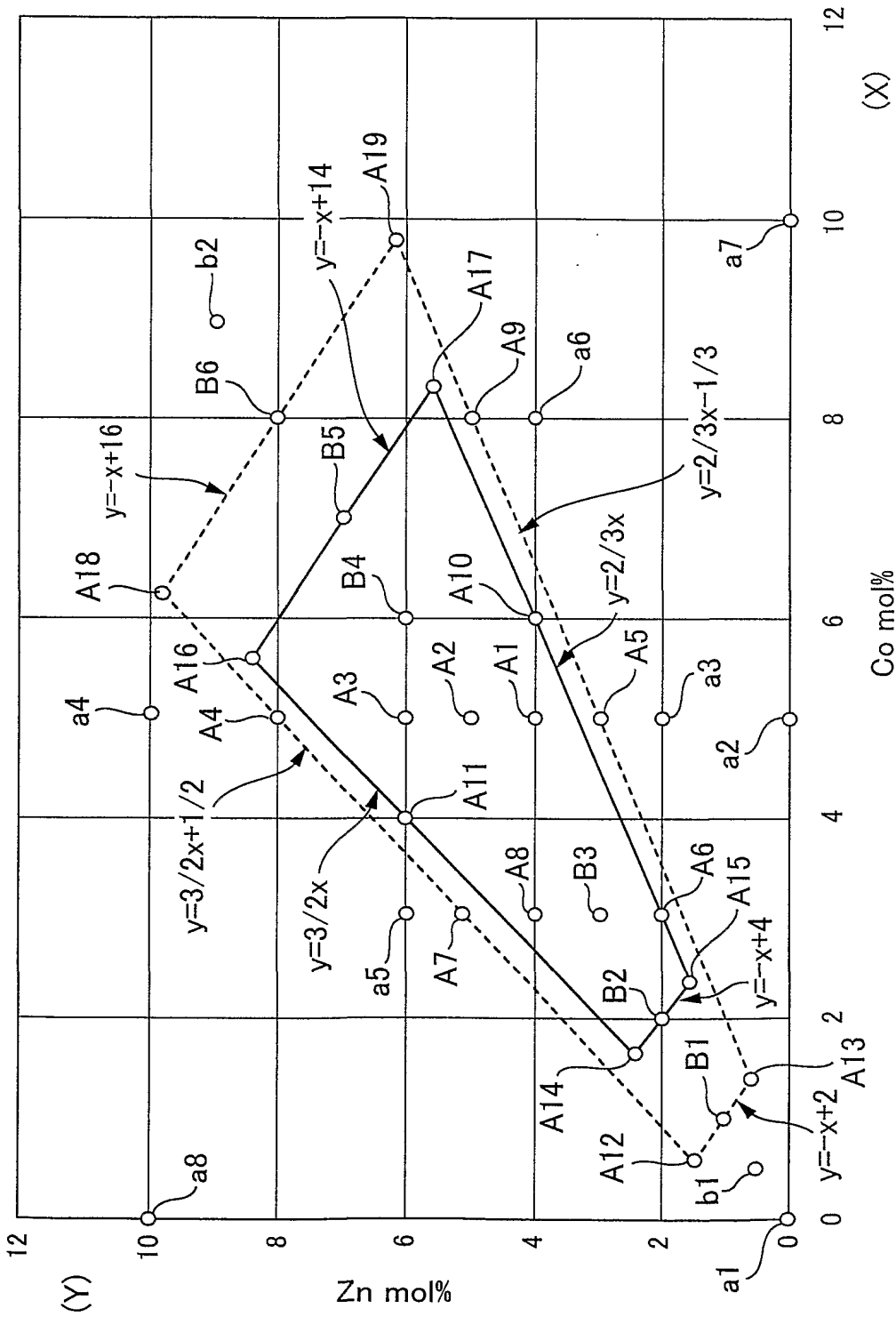


図 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M4/52, H01M6/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/52, H01M6/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-130441 A (Ise Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 May, 1999 (18.05.99), Full text (Family: none)	1-3
P,A	JP 2002-3223 A (Kabushiki Kaisha Tanaka Kagaku Kenkyusho), 09 January, 2002 (09.01.02), Full text (Family: none)	1-3
E,A	JP 2002-75354 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full text (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 May, 2002 (20.05.02)

Date of mailing of the international search report
04 June, 2002 (04.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M4/52 H01M6/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M4/52 H01M6/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-130441 A (伊勢化学工業株式会社) 1999.05.18, 全文 (ファミリーなし)	1-3
PA	JP 2002-3223 A (株式会社田中化学研究所) 2002.01.09, 全文 (ファミリーなし)	1-3
EA	JP 2002-75354 A (松下電器産業株式会社) 2002.03.15, 全文 (ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.02

国際調査報告の発送日

04.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477